

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009386801

WPI Acc No: 1993-080280/*199310*

XRAM Acc No: C93-035746

Pull-up of lanthanum hexaboride single crystal by floating zone technique
- involves decreasing pull-up temp. by forming excess lanthanum melting
band compsn. to give single crystal with no grain boundary

Patent Assignee: NAT RES INST METALS (KAGG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5024992	A	19930202	JP 91204837	A	19910719	199310 B
JP 95051480	B2	19950605	JP 91204837	A	19910719	199527

Priority Applications (No Type Date): JP 91204837 A 19910719

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5024992	A	5	C30B-029/10	
JP 95051480	B2		C30B-029/10	Based on patent JP 5024992

Abstract (Basic): JP 5024992 A

In method pull-up temp. is decreased by forming a melting band compsn. into lanthanum excess compared to LaB6. The melting band compsn. has a B/La mol ratio of 2 - 5. The lanthanum lump is sandwiched between a raw material sintering rod and a sintering rod for initial melting band raising or a seed crystal for melting.

Pref. the raw material sintering rod comprises; A sintering rod having excessive lanthanum compared to LaB6.

USE/ADVANTAGE - Lanthanum hexaboride single crystal for use in a scanning type electron microscope or an electron painting unit. The B/La mol ratio of 2 - 5 reduces grain boundary in the crystal to raise the single crystal having no grain boundary. The resulting lanthanum hexaboride single crystal features good quality and less defects

Dwg.0/1

Title Terms: PULL-UP; LANTHANUM; HEXA; BORIDE; SINGLE; CRYSTAL; FLOAT; ZONE
; TECHNIQUE; DECREASE; PULL-UP; TEMPERATURE; FORMING; EXCESS; LANTHANUM;
MELT; BAND; COMPOSITION; SINGLE; CRYSTAL; NO; GRAIN; BOUNDARY

Index Terms/Additional Words: MONOCRYSTAL

Derwent Class: E33; L03

International Patent Class (Main): C30B-029/10

International Patent Class (Additional): C01B-035/04; C30B-013/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E34-E; L02-A09; L02-H02B1

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A657 A940 B105 B720 B809 B831 C802 C803 C804 C805 C806 C807 M411

M720 M903 M904 N515 Q454 R032 R19598-P

Specific Compound Numbers: R19598-P

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-24992

(43) 公開日 平成5年(1993)2月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/10		7821-4G		
C 0 1 B 35/04	A	6750-4G		
C 3 0 B 13/00		9151-4G		

審査請求 有 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-204837

(22) 出願日 平成3年(1991)7月19日

(71) 出願人 591030983

科学技術庁無機材質研究所長

茨城県つくば市並木1丁目1番地

(72) 発明者 大谷 茂樹

茨城県つくば市吾妻4丁目109-302

(72) 発明者 田中 高樹

茨城県つくば市竹園3丁目104-402

(72) 発明者 石沢 芳夫

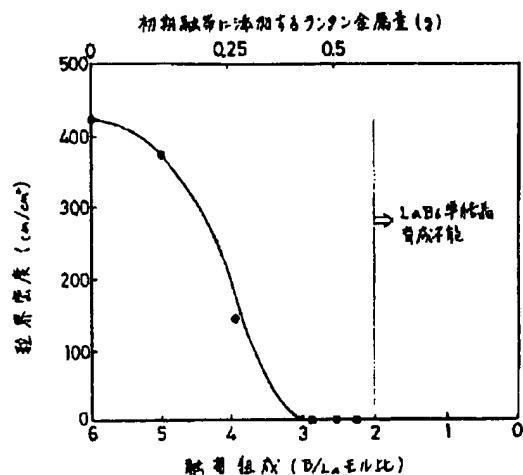
茨城県つくば市竹園3丁目776

(54) 【発明の名称】 六ホウ化ランタン単結晶の育成法

(57) 【要約】

【目的】 欠陥の少ない良質なホウ化ランタン単結晶を得る。

【構成】 フローティング・ゾーン法により六ホウ化ランタン単結晶を育成するに際し、融帯組成を LaB_6 よりランタン過剰にすることにより、育成温度を低下させることを特徴としている。融帯組成の B/La モル比が2～5で結晶中の粒界を減少でき、特に3～2.5の組成範囲で再現性よく、粒界のない単結晶を育成できる。この融帯組成にするには、原料焼結棒と初期融帯育成用の焼結棒又は種結晶の間にランタン塊を挟んで溶融させる方法、又は原料焼結棒として LaB_6 よりランタン過剰の焼結棒を用いる方法がある。六ホウ化ランタン単結晶は寿命の長い高輝度電子放射材料などに用いられる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フローティング・ゾーン法により六ホウ化ランタン単結晶を育成するに際し、融帯組成を LaB_6 よりランタン過剰にすることにより、育成温度を低下させることを特徴とする良質六ホウ化ランタン単結晶の育成法。

【請求項2】 融帯組成の B/La モル比が2～5である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 原料焼結棒と初期融帯育成用の焼結棒又は種結晶の間にランタン塊を挟んで溶融させる請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 原料焼結棒として LaB_6 よりランタン過剰の焼結棒を用いる請求項1又は2に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フローティング・ゾーン(FZ)法によるホウ化ランタン(LaB_6)単結晶の育成法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ホウ化ランタン単結晶は、現在、寿命の長い高輝度電子放射材料として、走査型電子顕微鏡や電子描画装置などに利用されている。この電子放射材料として用いる場合、純度の高い高品質単結晶が必要である。

【0003】高純度なホウ化ランタン単結晶の育成法としては、育成温度が高く、不純物が蒸発により除去されるフローティング・ゾーン(FZ)法が適している。しかしながら、FZ法により育成された単結晶中には多くの欠陥(例えば、粒界密度で $400\text{ cm}^2/\text{cm}^3$)が存在するという欠点があった。このため、高品質な部分を選び、電子放射材として使用せざるを得ないのが実情である。

【0004】本発明は、上記従来技術の欠点を解消して、欠陥の少ない良質なホウ化ランタン単結晶を得る方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは、従来のFZ法において結晶中に粒界を生じさせている要因を調べた結果、次のことが判明した。

【0006】すなわち、ホウ化ランタン結晶の育成温度が約 2700°C と高いため、育成された単結晶は非常に高い温度勾配(約 $150^\circ\text{C}/\text{mm}$)の下を通過することになる。この育成後の冷却過程において発生する熱応力により、結晶中に粒界を発生させ、結晶性の低下を招くことが判明した。

【0007】そこで、結晶が育成後受ける熱応力を小さくするため、自己フラックス法により育成温度を下げ、六ホウ化ランタン単結晶の育成をフローティング・ゾーン法により試みた。

【0008】その結果、ランタンをフラックスに用いた

2

場合、すなわち、融帯組成をランタン過剰にした場合、育成される六ホウ化ランタン単結晶に粒界の含まない良質単結晶が得られるようになった。これらの知見に基づき、本発明をなしたものである。

【0009】すなわち、本発明は、フローティング・ゾーン法により六ホウ化ランタン単結晶を育成するに際し、融帯組成を LaB_6 よりランタン過剰にすることにより、好ましくは、融帯組成の B/La モル比を2～5にすることにより、育成温度を低下させることを特徴とする良質六ホウ化ランタン単結晶の育成法を要旨とするものである。

【0010】以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0011】

【作用】

【0012】本発明において用いられる装置の一例を図1に示す。図中、1は高周波発振機、2は電源ライン、3と4は高周波電流と陽極電圧の検出器(デジボル)、5はコンピュータ、6は育成炉、7と7'はそれぞれ上軸と下軸、8と8'はホルダー、9は原料棒、9'は初期融帯形成用の焼結棒又は種結晶、10は融帯、11は単結晶、12はワークコイル、13は上軸駆動炉、14は原料供給棒の半溶融部分である。

【0013】試料の加熱は、ワークコイル12に高周波電流を流すことにより、試料中に誘導電流を生じさせ、そのジュール熱により行なう。このようにして形成された融帯10に上方より原料棒9を送り込み、下方より単結晶11を育成する。

【0014】育成中の融帯10の形状は、融帯とワークコイル間の相互インピーダンス変化により検出することができる。すなわち、融帯が細くなれば、インピーダンスが低くなり、高周波電流が増加する。逆に太くなれば、高周波電流が減少する。したがって、陽極電圧との比(高周波電流/陽極電圧)をとれば、融帯が細くなると比の値が増加し、太くなると比の値が減少する。

【0015】したがって、高周波電流と陽極電圧を2台のデジボル3、4により検出し、コンピュータ5において、融帯形状を判断し、その結果に基づき、融帯形状が一定になるように、育成炉の上軸7(原料棒9)の移動速度を制御する。

【0016】この方法に従うと、育成中の融帯が一定に保持されるため、育成される結晶の直径がスムーズになり、手動育成に比較して再現性よく粒界の含まない単結晶を育成するのに有効である。

【0017】次に本発明による単結晶の手順を示す。まず、原料の LaB_6 粉末に、結合剤として少量の樟脳を加えて、ラバープレス($2000\text{ kg}/\text{cm}^2$)により圧粉棒を作製する。この圧粉棒を真空中又は不活性ガス雰囲気中で千数百 $^\circ\text{C}$ に加熱して、原料焼結棒を作製する。

【0018】得られた焼結棒9を上軸7にホルダー8を介してセットし、下軸7'には、初期融帯形成用の焼結

3

棒又は種結晶9'をホルダー8'を介してセットする。両者9、9'の間に、初期融帯組成を制御するためのランタン金属塊を挟む。次に、La金属とその周辺を加熱により熔融させ、融帯10を形成させ、上軸7と下軸7'をゆっくりと下方に移動させて単結晶11を育成する。

【0019】この時、下軸7'の移動速度、すなわち、結晶育成速度は、育成中常に一定に保持する。その範囲は0.2~4cm/h、好ましくは0.2~1.5cm/hである。結晶中に気泡が入り易いので、LaB₆融液からの従来の育成法に比較して育成速度を遅く設定している。上軸7の移動速度の設定値は、原料焼結棒の密度が一般に100%でないため、それを補償するように下軸7の移動速度より速く設定されている。この設定値を基準にして、融帯形状の変化に伴い、上軸移動速度を速くしたり又は遅くしたり、コンピュータ制御される。

【0020】雰囲気としては数気圧のアルゴン又はヘリウムなどの不活性ガスが用いられる。これは、蒸発の抑制と高周波ワークコイル部分で発生する放電を防止するためである。

【0021】融帯組成は育成中蒸発などにより変化しないので、最初にセットするランタン金属塊の量のみで制御できる。したがって、育成開始後1時間以後において(すなわち、定常状態において)、加熱電力制御の必要なく結晶を育成できる。この際、育成温度が低い程(すなわち、ランタン添加量の多い程)、結晶中の粒界が少なくなる傾向にある。

【0022】しかしながら、融帯中のランタン含有量が多過ぎると、原料棒の半熔融状態部分(図1の半熔融部分14)における融液量が増加し、融帯保持及び溶け込みが悪くなり、安定な育成が困難になる。その結果、再現性よく、粒界を含まない良質結晶の育成が困難になる。

【0023】結局、後述の実施例に示すように、融液組成(B/Laモル比)が5~2の範囲で結晶中の粒界を減少できる。特に3~2.5の組成範囲で再現性よく、粒界のない単結晶を育成できる。

【0024】このように融帯組成をLaB₆よりランタン過剰にする方法としては、ランタン塊を挟む方法が好ましいが、融帯中のランタン成分を過剰にする他の方法としては、六ホウ化ランタンよりランタン過剰の原料焼結棒(例えば、B/La=5.5)を用い、前述のLa金属塊を用いる場合と同じ育成条件でフローティング・ゾーンを行なうことにより、融液中にランタンを過剰にすることができる。この方法の場合、融帯中のランタン成分の増加と共に、加熱電力を下げる必要が生じるが、粒界のない結晶を上記方法と同様に育成できる。

【0025】以上の育成法は、高周波加熱以外の加熱法、例えば、赤外線集中加熱による単結晶育成にも適用することができる。

4

【0026】次に本発明の実施例を示す。

【0027】

【実施例】市販のLaB₆粉末に結合剤として樟脳を少量加えて混合した。この混合物を直径12mmのゴム袋に詰めて円柱状にし、これを2000kg/cm²のラバープレスを行なって圧粉棒を得た。この圧粉棒を真空中、1800℃で加熱して直径10mm、長さ約12cm程度の焼結棒を得た。

【0028】この焼結棒を図1に示すFZ育成炉の上軸にホルダーを介して固定し、下軸にはLaB₆単結晶を固定した。両者の間にLa金属を挟み、融帯組成を制御した。育成炉に7気圧のアルゴンを充填した後、高周波コイル(内径14mm、3巻2段)によりLa金属とその周辺部を溶かし、初期融帯を形成し、0.75cm/hの速度で8時間下方に移動させて、〈100〉方位に全長6cm、直径0.8cmの単結晶を育成した。

【0029】育成中の融帯形状制御は、次の要領で行なった。すなわち、育成を開始して1時間後の安定化した時の融帯形状を基準形状(高周波電流/陽極電圧=141.7/4.35)とした。上軸の移動速度制御は、(基準速度(9mm/h)+10×(その時点の融帯形状-基準形状)+150×(毎秒当りの融帯形状変化))の式に従い行なった。スムーズな外形を持つ単結晶の育成に有効であった。

【0030】単結晶の粒界密度については、結晶棒終端部の(100)面を切り出し、鏡面研磨した後、エッチング(硝酸：水=1：2の液で30秒程度)して測定した。図2に、融帯の体積0.2cm³に対する初期融帯への添加ランタン金属量(g)、すなわち、融帯組成(B/Laモル比)と粒界密度(cm/cm²)の関係を示す。図より、粒界は、融帯組成(B/Laモル比)が5~2の範囲で減少していることがわかる。3~2の範囲で粒界のない良質結晶が育成できた。2.5以下の融帯組成では、しばしば結晶始端部が多結晶化した。融液組成2.85における育成温度は約2250℃で、従来の育成法に比較して500℃近く低かった。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、欠陥の少ない良質なホウ化ランタン単結晶が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いられる単結晶育成装置の一例を示す説明図である。

【図2】融帯組成(B/Laモル比)と粒界密度(cm/cm²)の関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 高周波発振機
- 2 電源ライン
- 3 高周波電流の検出器(デジボル)
- 4 陽極電圧の検出器(デジボル)
- 50 5 コンピューター

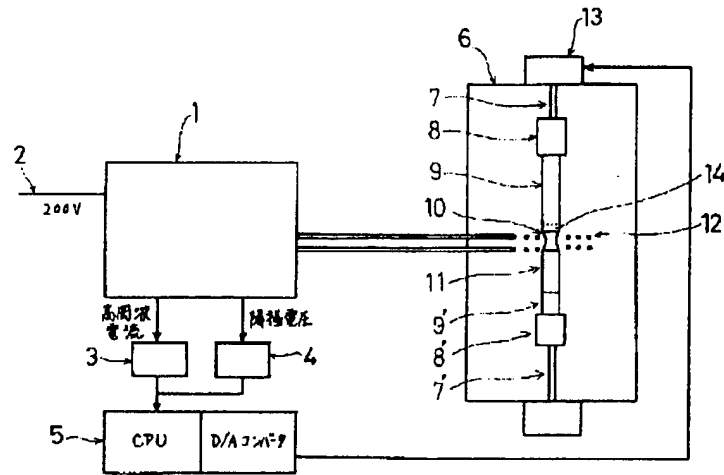
(4)

特開平5-24992

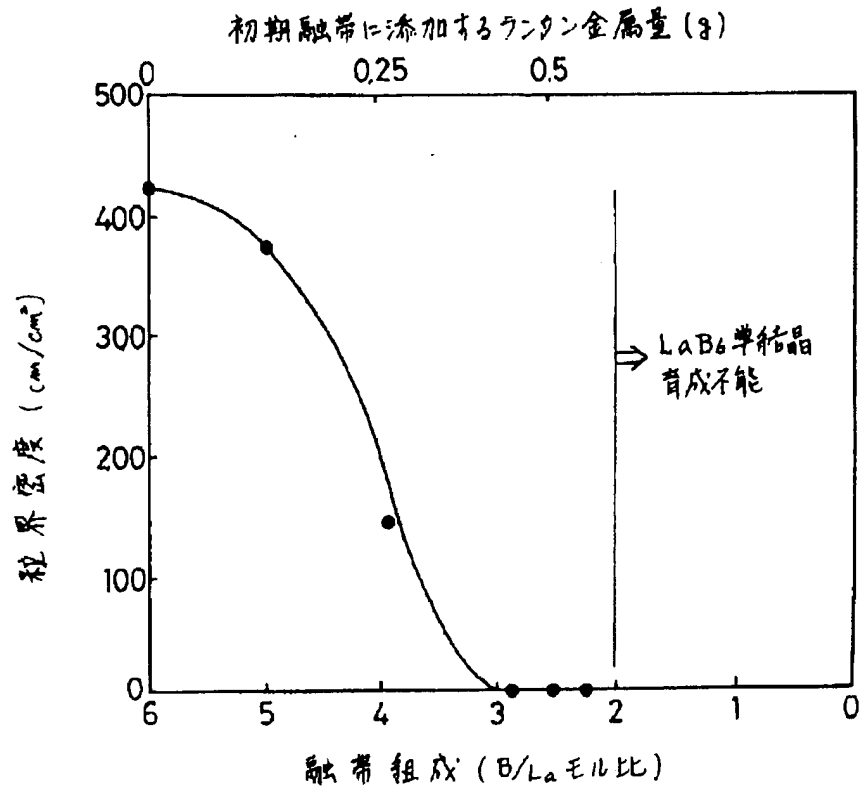
5
6 単結晶育成炉
7 上軸
7' 下軸
8 ホルダー
8' ホルダー
9 原料焼結棒

6
9' 種結晶又は初期融帯保持用焼結棒
10 融帯
11 単結晶
12 ワークコイル
13 上軸駆動部
14 半溶融部分

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)